

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-318527

(43)Date of publication of application : 03.12.1993

(51)Int.Cl.

B29C 45/14

B29C 33/08

B29C 43/18

B29C 45/16

// B29K101:10

B29L 9:00

(21)Application number : 04-128807

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 21.05.1992

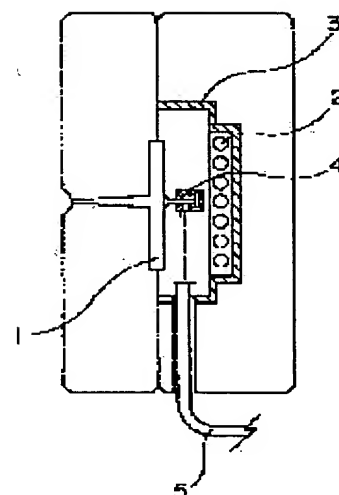
(72)Inventor : YASUDA KAZUHARU

(54) PRODUCTION OF MOLDED OBJECT

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily and economically obtain a composite resin molded product having a complicated shape only by an injection process injecting a thermoplastic resin into the same mold to mold the same and continuously injecting an uncured thermosetting resin into the mold to cure the same.

CONSTITUTION: A thermoplastic resin is injected into a mold having a cavity 1 through a sprue and a runner to be molded. Next, an uncured thermosetting resin is poured into the mold immediately before or during the cooling and solidification of the thermoplastic resin. A pouring port is generally provided on the side opposite to the injection port of the thermoplastic resin. The thermoplastic resin is contracted in the mold by the advance of the cooling and solidification thereof and the uncured thermosetting resin is poured into the formed gap to coat the surface of the thermoplastic resin. Next, for example, a high frequency power supply device is used in the curing of the thermosetting resin and a current is supplied to the induction coil 2 provided to the mold and the cavity 1 is subjected to high frequency induction heating to completely cure the resin and cooling water is passed through the mold to cool the cavity.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-318527

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|--------|---------|-----|--------|
| B 2 9 C | 45/14 | 7344-4F | | |
| | 33/08 | 8927-4F | | |
| | 43/18 | 7365-4F | | |
| | 45/16 | 7344-4F | | |
| // B 2 9 K | 101:10 | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-128807

(22)出願日 平成4年(1992)5月21日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 安田 和治

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

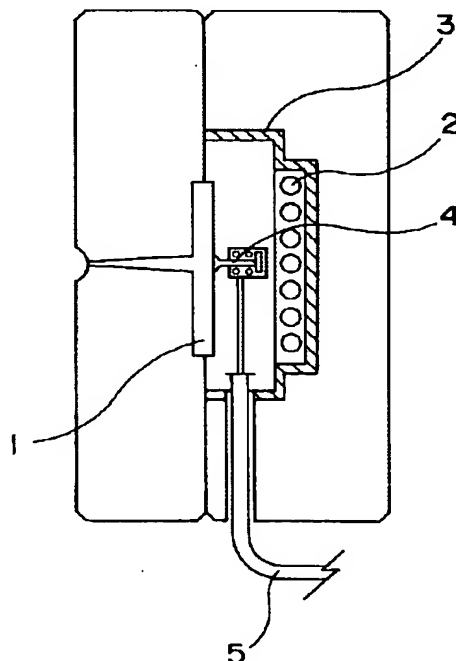
旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 成形体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 表面の一部が熱硬化性樹脂で被覆された熱可塑性樹脂よりなる成形体の製造法。

【構成】 同一金型に、熱可塑性樹脂を射出成形し、引き続き未硬化の熱硬化性樹脂を注入した後、この熱硬化性樹脂を硬化させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 同一金型内に(1)熱可塑性樹脂を射出成形し、(2)引き続き未硬化の熱硬化性樹脂を注入した後、(3)上記の熱硬化性樹脂を硬化させることを特徴とする表面の一部が熱硬化性樹脂で被覆された熱可塑性樹脂よりなる成形体の製造方法。

【請求項2】 熱硬化性樹脂の硬化を高周波誘導加熱または誘電加熱で行なう請求項第1項記載の成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との複合成品品の製造方法に関し、更に詳しくは、熱可塑性樹脂成形品表面に熱硬化性樹脂の硬化層が強固に結合した複合成品品を射出成形により簡単に作るための複合射出成形方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、熱可塑性樹脂はその成形性の良さから各種分野で広く利用されているが、表面硬度、耐熱性、耐炎性、耐化学薬品性、耐摩耗性等が不足しているために、利用範囲拡大上の障害になっていた。一方、熱硬化性樹脂は上記諸性質が熱可塑性樹脂より優れているが、成形性・賦形性に乏しい。これらの両樹脂を複合一体化することにより、互いの長所を生かした成形品を得ることが望まれる。

【0003】熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の複合成品品としては、一部熱可塑性樹脂製家具等で表面の加飾、耐傷性等を向上するために、ジアリルフタレート樹脂(以下DAPと略す)のフィルム等を、熱可塑性樹脂成形品の表面に接着剤で貼合せた製品や一部の高耐熱性熱可塑性樹脂、例えば、ガラス繊維補強ポリアミド樹脂の成形品等の表面に未硬化の熱硬化性樹脂を塗布し加熱硬化する所謂焼付塗装した成形品が知られている。又、その成形方法としては、特開昭53-123463号公報が、又、若干発明の目的構成は異なるが、近似技術としては、特公昭43-2577号公報等が知られている。

【0004】しかしながら、前述の特殊な高耐熱性の熱可塑性樹脂の利用等の僅かな例を除き、通常の熱可塑性樹脂成形品に熱硬化性樹脂を塗布、焼付する方法も一部ではないが、通常の熱可塑性樹脂は、その性質上熱により軟化変形し、目的を達し得ない場合が多い。又、塗装と云う手間のかかる工程も生産上難点である。前述のような熱硬化性樹脂板貼り合わせ法では、成形品の平面部だけに熱硬化性樹脂層を貼付けたような単純な形状の成形品しか得られず、熱硬化性樹脂層が表面にガッチリと結合している立体的な曲面を有するような複雑な形状の複合成品品は得られない。

【0005】また、これらを改良する方法として、射出成形機のカン型内の所望位置に未硬化状態の熱硬化性樹脂を存在せしめた状態で、該カン型内に溶融熱可塑性樹脂を

射出充填し、その後熱硬化性樹脂の硬化を完成した後、冷却、離型することを特徴とする複合射出成形方法も知られ、その具体的な熱硬化性樹脂の硬化方法として高周波誘導加熱により行なうとの提案もある(特開昭63-37910号公報)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の方法も、これを実際に実施するには、「所望位置に未硬化状態の熱硬化性樹脂を存在せしめる」ことは困難なものであり、この解決方法としてポリイミドフィルム上に熱硬化性樹脂を塗布し、このフィルムをカン型上に固定する等の工夫もなされているが工業的に繁雑で、コストのかかる方法という問題点があった。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記問題を解決するために、本発明者は熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との複合成品品の簡便な製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、同一カン型に(1)熱可塑性樹脂を射出成形し、(2)引き続き未硬化の熱硬化性樹脂を注入した後、(3)上記の熱硬化性樹脂を硬化させることを特徴とする表面の一部が熱硬化性樹脂で被覆された熱可塑性樹脂よりなる成形体の製造方法であり、より具体的には熱硬化性樹脂の硬化を高周波誘導加熱または誘電加熱で行なうものである。

【0008】以下、本発明を説明する。本発明は一般的な射出成形機を用いて実施することができる。本発明の方法の第1段階は熱可塑性樹脂を射出成形することであり、所定の形状のキャビティを有するカン型に熱可塑性樹脂をスプルー、ランナーを経て射出成形する工程である。

【0009】本発明の熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ABS樹脂、スチレン-無水マレ酸共重合体等のスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(EVA)等の塩化ビニル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリメチルメタクリレート系樹脂、及びこれらのアロイないしはブレンド物などが挙げられ、これらはガラス繊維や鉄粉、タルク炭酸カルシウム等の充填剤、可塑剤等の通常の樹脂添加剤を含んでも良い。

【0010】これら熱可塑性樹脂を射出成形する条件は、用いる熱可塑性樹脂およびカン型キャビティの形状、大小によって異なり、各々に好適な条件があるが、一般に射出圧力350~1500kg/cm²、樹脂温度180~340℃、カン型温度0~140℃であり、カン型に射出された樹脂は通常5ないしは500秒、好ましくは10ないし100秒で冷却・固化される。

【0011】本発明の第2段階の方法は、上記の熱可塑性樹脂の冷却・固化の直前ないしは冷却・固化の進行している段階において未硬化の熱硬化性樹脂を注入することである。本発明で云う熱硬化性樹脂とは、十分に高い温度まで加熱した時、架橋・硬化する樹脂を総称するものである。架橋は、自然に行われるもの、架橋のための硬化剤又は触媒を含むものを含み、通常熱可塑性樹脂と言われる樹脂であっても、過酸化物等の触媒により架橋するものであっても、本発明に含まれる。

【0012】本発明に好適な熱硬化性樹脂の例を挙げれば、DAP樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性ポリウレタンなどであり、これらの樹脂は必要ならば触媒や増粘剤、ガラス繊維、マイカ、炭酸カルシウム等の補強剤、増量剤、顔料ないし染料を含んでも良い。また金型に注入する熱硬化性樹脂は、モノマーのみでもよいが、熱可塑性を有するプレポリマーやオリゴマー、あるいはこれらの混合物でもよい。又、ポリスチレンやABS樹脂等の熱可塑性樹脂のフィルムにジビニルベンゼン等の架橋剤を含むものも用いることができる。

【0013】これら熱硬化性樹脂の注入は熱可塑性樹脂を被覆しようとする部分により、注入口が決まり、その注入口より熱硬化性樹脂が注入される。注入口は一般に熱可塑性樹脂の射出口と反対側に設計される。その注入圧力は金型内の圧力を越えることが必要であって、通常は熱可塑性樹脂の射出圧力を越えることが好ましい。例えば、その圧力は射出圧力の1.2ないし10倍に設定される。熱可塑性樹脂は冷却・固化の進行によって金型内で収縮する。その収縮によって発生する空隙に未硬化の熱硬化性樹脂は注入され、熱可塑性樹脂の表面を被覆する。また特殊な成形機と金型、例えば射出圧縮成形に用いられるスライド可能、すなわち、金型キャビティの容積拡大が可能な成形機を用いて被覆空隙を故意に形成してもよい。

【0014】本発明の第3段階の方法は上記第2段階の方法によって金型内で熱可塑性樹脂の表面に被覆した熱硬化性樹脂を硬化させることである。この硬化を行なう方法としては金型全体をスチームないしは高温水または油によって加熱する方法、あるいは金型の表面を高周波誘導加熱する方法がある。高周波誘導加熱は本発明を実施するうえで好ましい方法の一つである。またこの段階で金型を開いて熱硬化性樹脂で被覆された表面を誘電加熱する方法もある。高周波誘導ないしは誘電加熱する場合、その電源としては1~1000kHzのものを利用することが好ましい。

【0015】また熱硬化性樹脂を硬化させる際に、熱可塑性樹脂の再溶解によるヒケを防止するために射出圧力をかけるか、あるいは型をさらに圧縮してもよい。本発明は上記(1)~(3)の工程によって強固に結合した表面被覆層を有する成形体を容易に得ることを可能にす

る。

【0016】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

【0017】

【実施例1】図1の構造を有する金型（成形品形状：厚さ3mm、10cm角の平板）を用い、金型温度50℃、樹脂温度240℃、射出圧力300kg/cm²の条件にてABS樹脂（アクリルニトリル・ブタジェン・スチレン共重合体）を射出成形した。

【0018】次いで、10秒後、樹脂射出ゲートと反対側に設けた液体注入口より、1200kg/cm²の圧力にて、ジアリルフタレート（DAP）樹脂モノマー95重量部、過酸化ベンゾイル5重量部よりなる組成物を30秒間注入した。次いで、7kHz、20kwの高周波電源装置を用い、金型に設けた誘導コイルに15秒間隔で間欠的に電流を流し、型キャビティを約150℃に高周波誘導加熱し、2分間保持してDAP樹脂を完全に硬化させた後、金型に冷却水を通水し、型キャビティをおよそ50℃まで冷却した後、目的の成形品を金型より取り出した。

【0019】

【実施例2】型キャビティ拡大機能を備えた基本的に図1の構造からなる金型（成形品形状：厚さ3mm、10cm角の平板）を用い、金型50℃、樹脂温度240℃、射出圧力300kg/cm²の条件にてABS樹脂（アクリルニトリル・ブタジェン・スチレン共重合体）を射出成形した。

【0020】次いで、10秒後、型キャビティを厚さ方向に0.5mm拡大した。次いで、樹脂射出ゲートと反対側に設けた液体注入口より、50kg/cm²の圧力にて、実施例1と同様にジアリルフタレート（DAP）樹脂モノマー95重量部、過酸化ベンゾイル5重量部よりなる組成物を30秒間注入した。次いで、7kHz、20kwの高周波電源装置を用い、金型に設けた誘導コイルに15秒間隔で間欠的に電流を流し、型キャビティを約150℃に高周波誘導加熱し、2分間保持してDAP樹脂を完全に硬化させた後、金型に冷却水を通水し、型キャビティをおよそ50℃まで冷却した後、目的の成形品を金型より取り出した。

【0021】

【実施例3】図2の構造を有する金型（成形品形状：厚さ3mm、10cm角の平板）を用い、金型温度50℃、樹脂温度230℃、射出圧力200kg/cm²の条件にてAS樹脂（アクリロニトリル・スチレン共重合体）を射出成形した。次いで、15秒後、樹脂射出ゲートに反対に設けた液体注入口より、1200kg/cm²の圧力にて、実施例1と同様にジアリルフタレート（DAP）樹脂モノマー95重量部、過酸化ベンゾイル5重量部よりなる組成物を30秒間注入した。

【0022】次いで、75MHz、5kwの高周波電源装置を用い、金型の固定側と可動側を電極として誘電加熱を行い、成形品を加熱した。注入した誘電体損失の大きいDAP樹脂が主に選択加熱されたが、DAP樹脂が完全硬化に至った後、目的の成形品を得た。

【0023】

【実施例4】図3の構造を有する金型（成形品形状：厚さ3mm、10cm角の平板）を用い、金型温度50℃、樹脂温度220℃、射出圧力200kg/cm²の条件にてHIPS樹脂（ゴム強化ポリスチレン）を射出成形した。次いで、即座に樹脂射出ゲートに反対に設けた液体注入口より、1200kg/cm²の圧力にて、実施例1と同様にジアリルフタレート（DAP）樹脂モノマー95重量部、過酸化ベンゾイル5重量部よりなる*

*組成物を50秒間注入した。

【0024】型キャビティの表面に施したエポキシ樹脂層の断熱効果により、先に成形したHIPS成形品表面の冷却が遅延されて該成形品の蓄熱により、DAP樹脂が硬化に至り、目的の成形品を得た。表1に実施例1～4で得られた成形品のDAP樹脂層の厚さ、密着強度、表面硬度を示した。

【0025】実施例4のDAP樹脂が、若干、密着強度、表面強度に劣るものの実用的に満足するレベルであり、実施例1～3は全く問題なかった。図4に実施例1～4で得る成形品の基本構造を示した。

【0026】

【表1】

| | DAP樹脂層の厚さ (μm) | 密着強度 * 1 クロスカット・セロテープ強度 | 表面硬度 (鉛筆硬度) |
|------|--------------------------------|----------------------------|----------------|
| 実施例1 | 40 ~ 70 | 0 / 100 | 2 ~ 3 H |
| 実施例2 | 300 ~ 400 | 0 / 100 | 3 ~ 4 H |
| 実施例3 | 40 ~ 70 | 0 / 100 | 3 ~ 4 H |
| 実施例4 | 30 ~ 70 | 5 / 100 | 1 ~ 2 H |

* 1 表面を約1mm角のマスマイクセクション100個にクロスカットし、セロテープ剥離テストを行い、剥離したマス目の数で密着性を評価する。

【0027】

【実施例5】図1の構造を有する金型（成形品形状：厚さ3mm、10cmの平板）を用い、金型温度60℃、樹脂温度240℃、射出圧力300kg/cm²の条件にてABS樹脂（アクリルニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体）を射出成形した。

【0028】次いで、10秒後、樹脂射出ゲートと反対側に設けた液体注入口より、1200kg/cm²の圧力にて、ジアリルフタレート（DAP）樹脂モノマー50重量部、ジアリルフタレートプレポリマー50重量部、過酸化ベンゾイル5重量部よりなる組成物を30秒間注入した。次いで、7kHz、20kwの高周波電源装置を用い、金型に設けた誘導コイルに15秒間隔で間欠的に電流を流し、型キャビティを約150℃に高周波誘導加熱し、3分間保持してDAP樹脂を完全に硬化させた後に、金型に冷却水を通水し、型キャビティをおよそ60℃まで冷却した後、目的の成形品を金型より取り出した。

【0029】この成形品のDAP樹脂層の厚さは約50

～100 μm で密着強度はクロスカット・セロテープ剥離テストで0/100と良好であった。また表面の硬さも鉛筆硬度で3～4Hであった。

【0030】

【実施例6】図1の構造を有する金型（成形品形状：厚さ3mm、10cmの平板）を用い、金型温度60℃、樹脂温度240℃、射出圧力300kg/cm²の条件にてABS樹脂（アクリルニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体）を射出成形した。

【0031】次いで、10秒後、樹脂射出ゲートと反対側に設けた液体注入口より、熱硬化性ポリウレタンプレポリマー（武田薬品工業製タケネート2710）100重量部に対し硬化剤（武田薬品製MOCA）20重量部を加えた混合物を80℃に加熱し、可塑性したものを100kg/cm²の圧力で30秒間注入した。次いで、7kHz、20kwの高周波電源装置を用い、金型に設けた誘導コイルに15秒間隔で間欠的に電流を流し、型キャビティを約150℃に高周波誘導加熱し、5分間保持してウレタン樹脂を完全に硬化させた後に、金型に冷

却水を通し、型キャビティをおよそ60℃まで冷却した後、目的の成形品を金型より取り出した。

【0032】この成形品のウレタン樹脂層の厚さは約200～400μmで密着強度はクロスカット・セロテープ剥離テストで0/100と良好であった。また表面層の硬さはゴム硬度計で90 J I S Aを示し、耐水性、耐衝撃性、耐オゾン性、反撥弾性、低温特性に優れた表面を有する成形体を得られた。

【0033】

【実施例7】図1の構造を有する金型（成形品形状：厚さ3mm、10cmの平板）を用い、金型温度60℃、樹脂温度240℃、射出圧力300kg/cm²の条件にてABS樹脂（アクリルニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体）を射出成形した。

【0034】次いで、10秒後、樹脂射出ゲートと反対側に設けた液体注入口より、熱硬化性ポリウレタンプレポリマー（武田薬品工業製タケネート2790）100重量部に対し硬化剤（武田薬品製MOCA）20重量部を加えた混合物を90℃に加熱し、可塑化したものを100kg/cm²の圧力で30秒間注入した。次いで、7kHz、20kwの高周波電源装置を用い、金型に設けた誘導コイルに15秒間隔で間欠的に電流を流し、型キャビティを約130℃に高周波誘導加熱し、1分間保持した。次いで金型を30kg/cm²で圧縮した状態で、再び金型を160℃に5分間高周波誘導加熱し、ウレタン樹脂を完全に硬化させた後に、金型に冷却水を通し、型キャビティをおよそ60℃まで冷却した後、目的の成形品を金型より取り出した。

【0035】この成形品のウレタン樹脂層の厚さは約100～200μmで密着強度はクロスカット、セロテープ剥離テストで0/100と良好であった。また表面層*

*の硬さもSHOR硬度計で67Dを示し、耐水性、耐衝撃性、耐オゾン性、反撥弾性、低温特性に優れた表面を有する成形体を得られた。

【0036】

【発明の効果】本発明の方法により複雑な形状を有する熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の複合成品が、射出工程だけで容易、且つ経済的に得られる。また、本発明の方法で得る複合成品は、完全に硬化した熱硬化性樹脂が熱可塑性樹脂に強固に接合されており、実質的に優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高周波誘導加熱装置を備えた金型を示す図。

【図2】本発明の誘電加熱装置を備えた金型を示す図。

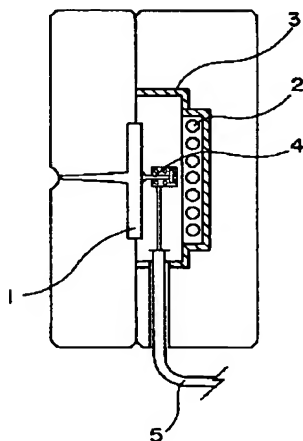
【図3】本発明の金型でエポキシ樹脂層と型表面の部分拡大を示す図。

【図4】本発明の実施例1～4で得られた成形品の基本構造を示す図。

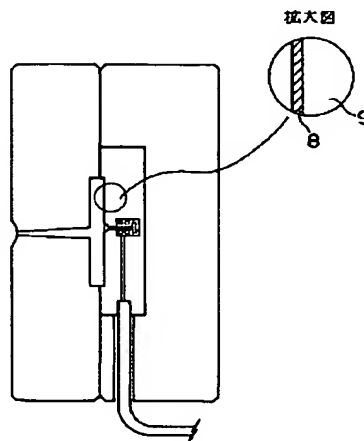
【符号の説明】

- | | |
|-------|-----------|
| 1 | 型キャビティ |
| 2 | 誘導コイル |
| 3 | 高周波シール層 |
| 4 | 液体注入口 |
| 5 | 液体注入管 |
| 6a、6b | 電気絶縁層 |
| 7a | 金型固定側（電極） |
| 7b | 金型可動側（電極） |
| 8 | エポキシ樹脂層 |
| 9 | 型表面 |
| 10 | 熱硬化性樹脂層 |
| 11 | 熱可塑性樹脂層 |

【図1】



【図3】



【図4】

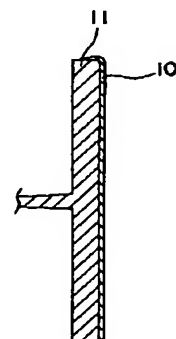


Fig. 1 is a schematic diagram of a device for measuring the temperature of a liquid. The device consists of a vertical assembly housed within a container (7). The container has a top section (7a) and a bottom section (7b) indicated by hatching. A central tube (4) extends from the top of the container down to a U-tube manometer (6). A side tube (5) branches off from the central tube (4) and leads to the other arm of the U-tube manometer. The U-tube manometer (6) is used to measure the pressure or temperature of the liquid. A power source (1) is connected to the bottom of the tubes, likely to heat the liquid or provide a reference temperature. The diagram is labeled with various components: 1 (power source), 4 (central tube), 5 (side tube), 6 (U-tube manometer), 7a (top container section), 7b (bottom container section), and 6a (a specific part of the U-tube manometer).

(51)Int.Cl.⁵
B 2 9 L 9:00

庁内整理番号
 4F

FI

技術表示箇所